

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-149653

(43)Date of publication of application : 21.05.2003

(51)Int.Cl.

G02F 1/1339

(21)Application number : 2001-343061

(71)Applicant : CATALYSTS & CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 08.11.2001

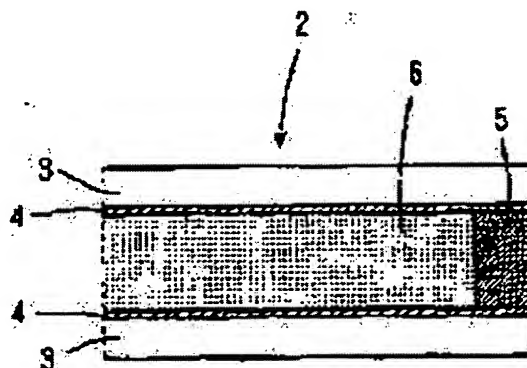
(72)Inventor : TONAI ATSUSHI
TOKAJI HIDEAKI

(54) LIQUID CRYSTAL DISPLAY CELL AND SEALING AGENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a liquid crystal display cell free from occurrence of display speckles, defective display, etc.

SOLUTION: A pair of substrates with transparent electrodes obtained by laminating a transparent electrode film, a transparent electrode protection film and an alignment layer in order on at least one of the substrates is arranged at a prescribed interval so that the respective transparent electrodes may face each other. A liquid crystal is sealed in a gap formed between the pair of the substrates with the transparent electrodes, and a gap at the peripheral parts of the transparent electrodes are sealed up with a sealing agent to be closed tightly. In the liquid crystal display cell obtained like this, the surface resistance of a seal part formed as the result of hardening of the sealing agent ranges 10^{10} to $10^{13} \Omega/(\text{square})$.



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-149653

(43)Date of publication of application : 21.05.2003

(51)Int.Cl.

G02F 1/1339

(21)Application number : 2001-343061

(71)Applicant : CATALYSTS & CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 08.11.2001

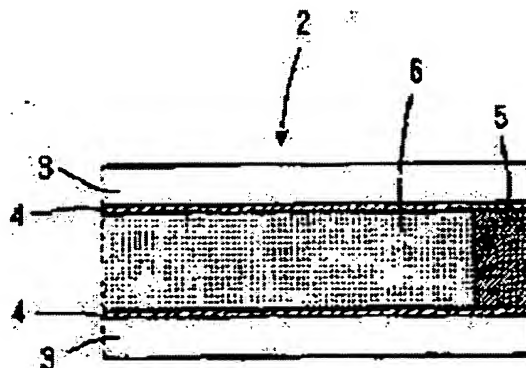
(72)Inventor : TONAI ATSUSHI
TOKAJI HIDEAKI

(54) LIQUID CRYSTAL DISPLAY CELL AND SEALING AGENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a liquid crystal display cell free from occurrence of display speckles, defective display, etc.

SOLUTION: A pair of substrates with transparent electrodes obtained by laminating a transparent electrode film, a transparent electrode protection film and an alignment layer in order on at least one of the substrates is arranged at a prescribed interval so that the respective transparent electrodes may face each other. A liquid crystal is sealed in a gap formed between the pair of the substrates with the transparent electrodes, and a gap at the peripheral parts of the transparent electrodes are sealed up with a sealing agent to be closed tightly. In the liquid crystal display cell obtained like this, the surface resistance of a seal part formed as the result of hardening of the sealing agent ranges 10¹⁰ to 10¹³ Ω /square).



* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]In the surface of at least one substrate, a substrate with a transparent electrode of a couple with which it comes to laminate a transparent electrode film, a transparent electrode protective film, and an orienting film one by one, In a liquid crystal display cell which a predetermined interval was opened and it has been arranged so that each transparent electrodes may counter, and a liquid crystal was enclosed with a gap opened between substrates with a transparent electrode of this couple, and sealed and sealed a gap of a transparent electrode edge part by a sealing compound, A liquid crystal display cell, wherein surface resistance of a seal part which said sealing compound hardened and was formed is in the range of $10^{10} - 10^{13}$ Ω /**.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]In the surface of at least one substrate, a substrate with a transparent electrode of a couple with which it comes to laminate a transparent electrode film, a transparent electrode protective film, and an orienting film one by one, In a liquid crystal display cell which a predetermined interval was opened and it has been arranged so that each transparent electrodes may counter, and a liquid crystal was enclosed with a gap opened between substrates with a transparent electrode of this couple, and sealed and sealed a gap of a transparent electrode edge part by a sealing compound, A liquid crystal display cell, wherein surface resistance of a seal part which said sealing compound hardened and was formed is in the range of $10^{10} - 10^{13}$ ohm/**.

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]Since this invention has the surface resistance of a seal part in the range of $10^{10} - 10^{13} \Omega/\text{cm}$ (they are $10^4 - 10^7 \Omega\text{-cm}$ as volume resistance), A seal part has insulation, and since an up-and-down electrode substrate does not flow and is not charged in a liquid crystal display section in one side, it is related with the liquid crystal display cell in which display spots, display failure, etc. do not occur.

[0002]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]Since this invention has the surface resistance of a seal part in the range of $10^{10} - 10^{13}$ Ω /** (they are $10^4 - 10^7$ Ω -cm as volume resistance), A seal part has insulation, and since an up-and-down electrode substrate does not flow and is not charged in a liquid crystal display section in one side, it is related with the liquid crystal display cell in which display spots, display failure, etc. do not occur.

[0002]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]Since this invention has the surface resistance of a seal part in the range of $10^{10} - 10^{13}$ Ω/cm^2 (they are $10^4 - 10^7$ $\Omega\text{-cm}$ as volume resistance), A seal part has insulation, and since an up-and-down electrode substrate does not flow and is not charged in a liquid crystal display section in one side, it is related with the liquid crystal display cell in which display spots, display failure, etc. do not occur.

[0002]

[Background of the Invention]Conventionally the orienting film which consists of polymers, such as transparent electrode films, such as ITO, and polyimide, on the surface of a glass substrate the substrate with a transparent electrode of the couple laminated one by one, It is made to counter via a spacer so that each transparent electrode films may counter, a liquid crystal is enclosed with the crevice opened in the predetermined interval by this spacer, and the liquid crystal display cell which sealed and sealed the gap of the transparent electrode edge part by the sealing compound is known.

[0003]The orienting film might be damaged by the foreign matter and spacer which were mixed in the inside of a liquid crystal cell by the manufacturing process, as a result, the flow might produce this type of liquid crystal display cell in inter-electrode [up-and-down], and the display failure resulting from this flow might occur. For this reason, in the above liquid crystal display cells, the insulator layer is formed between the transparent electrode film of a substrate with a transparent electrode, and the orienting film (references, such as JP,60-260021,A, JP,1-150116,A, and JP,2-221923,A).

[0004]When such an insulator layer was formed between the transparent electrode and the orienting film, a crack, an orientation defect, etc. might arise in the orienting film with the static electricity etc. which are generated at the time of rubbing of an orienting film. For this reason, the applicant for this patent has proposed that become a conductive particle from a matrix and surface resistance forms in the transparent electrode surface the protective film which are $10^9 - 10^{13}$ Ω/cm^2 in JP,5-232459,A.

[0005]As a liquid crystal display using such a liquid crystal display cell, the TFT type liquid crystal display and the STN type liquid crystal display are known. As for the TFT type liquid crystal display, TFT arrays, such as a TFT (thin film transistor) element and a gate electrode, are provided on the transparent substrate. After carrying out flattening of the unevenness by this TFT array with a flattening film, he is trying to lose the orientation disorder by improvement in a numerical aperture, and unevenness of a TFT array by having composition which attaches display electrodes, such as ITO, on it. Also in the liquid crystal display which furthermore has a light filter, the insulating protective coating is provided for flattening of a color filter picture element, or the improvement in reliability.

[0006]These various liquid crystal display cells had a problem of the display failure of the screen called display spots under the influence of the static electricity generated during the assembly operation of a device, or conveyance, although improvement was measured as described above.

*** NOTICES ***

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]Since this invention has the surface resistance of a seal part in the range of $10^{10} - 10^{13}$ Ω/\square (they are $10^4 - 10^7$ $\Omega\text{-cm}$ as volume resistance), A seal part has insulation, and since an up-and-down electrode substrate does not flow and is not charged in a liquid crystal display section in one side, it is related with the liquid crystal display cell in which display spots, display failure, etc. do not occur.

[0002]

[Background of the Invention]Conventionally the orienting film which consists of polymers, such as transparent electrode films, such as ITO, and polyimide, on the surface of a glass substrate the substrate with a transparent electrode of the couple laminated one by one, It is made to counter via a spacer so that each transparent electrode films may counter, a liquid crystal is enclosed with the crevice opened in the predetermined interval by this spacer, and the liquid crystal display cell which sealed and sealed the gap of the transparent electrode edge part by the sealing compound is known.

[0003]The orienting film might be damaged by the foreign matter and spacer which were mixed in the inside of a liquid crystal cell by the manufacturing process, as a result, the flow might produce this type of liquid crystal display cell in inter-electrode [up-and-down], and the display failure resulting from this flow might occur. For this reason, in the above liquid crystal display cells, the insulator layer is formed between the transparent electrode film of a substrate with a transparent electrode, and the orienting film (references, such as JP,60-260021,A, JP,1-150116,A, and JP,2-221923,A).

[0004]When such an insulator layer was formed between the transparent electrode and the orienting film, a crack, an orientation defect, etc. might arise in the orienting film with the static electricity etc. which are generated at the time of rubbing of an orienting film. For this reason, the applicant for this patent has proposed that become a conductive particle from a matrix and surface resistance forms in the transparent electrode surface the protective film which are $10^9 - 10^{13}$ Ω/\square in JP,5-232459,A.

[0005]As a liquid crystal display using such a liquid crystal display cell, the TFT type liquid crystal display and the STN type liquid crystal display are known. As for the TFT type liquid crystal display, TFT arrays, such as a TFT (thin film transistor) element and a gate electrode, are provided on the transparent substrate. After carrying out flattening of the unevenness by this TFT array with a flattening film, he is trying to lose the orientation disorder by improvement in a numerical aperture, and unevenness of a TFT array by having composition which attaches display electrodes, such as ITO, on it. Also in the liquid crystal display which furthermore has a light filter, the insulating protective coating is provided for flattening of a color filter picture element, or the improvement in reliability.

[0006]These various liquid crystal display cells had a problem of the display failure of the screen called display spots under the influence of the static electricity generated during the assembly operation of a device, or conveyance, although improvement was measured as described above.

Moisture advanced into the liquid crystal layer through the seal part of a substrate edge part, and there was a problem which display spots generate through a long time. For this reason, in a liquid crystal display, as for an applicant for this patent, surface resistance has proposed the liquid crystal display in which the conductive film of $10^8 - 10^{12} \Omega/\text{cm}$ was formed over the whole lateral-surface surface of a seal part (JP,9-185998,A).

[0007]However, it is not an easy process that the distance between substrates applies to the seal part of micron order the paint which made resin distribute a conductive particle, and forms a precise conductive film although the problem of display spots was reduced, For this reason, there was a problem in economical efficiency except the liquid crystal display of a model with it. [high added value and] [expensive] In order to control the display spots by electrification described above depending on the model, are sticking the copper foil tape etc. on terminal areas, such as an ITO electrode, but. In this case, although the copper foil tape needed to be exfoliated in the post process, there was a case where the adhesive material of a copper foil tape might remain in a substrate in this case, and it could not be used by a mounting step (assembly process).

[0008]

[Objects of the Invention]This invention solves the problem in the above conventional technologies, and an object of this invention is to provide the liquid crystal display cell in which display spots, display failure, etc. do not occur.

[0009]

[Summary of the Invention]In the surface of at least one substrate, the 1st liquid crystal display cell concerning this invention A transparent electrode film, The substrate with a transparent electrode of a couple with which it comes to laminate a transparent electrode protective film and an orienting film one by one, In the liquid crystal display cell which the predetermined interval was opened and it has been arranged so that each transparent electrodes may counter, and the liquid crystal was enclosed with the gap opened between the substrates with a transparent electrode of this couple, and sealed and sealed the gap of the transparent electrode edge part by the sealing compound, It is characterized by the surface resistance of the seal part which said sealing compound hardened and was formed being in the range of $10^{10} - 10^{13} \Omega/\text{cm}$.

[0010]In the surface of at least one substrate, the 2nd liquid crystal display cell concerning this invention A light filter, The substrate with a transparent electrode of a couple with which it comes to laminate a transparent insulation protective coating, a transparent electrode film, and an orienting film one by one, In the liquid crystal display cell which the predetermined interval was opened and it has been arranged so that each transparent electrodes may counter, and the liquid crystal was enclosed with the gap opened between the substrates with a transparent electrode of this couple, and sealed and sealed the gap of the transparent electrode edge part by the sealing compound, It is characterized by the surface resistance of the seal part which said sealing compound hardened and was formed being in the range of $10^{10} - 10^{13} \Omega/\text{cm}$.

[0011]In the surface of at least one substrate, the 3rd liquid crystal display cell concerning this invention A TFT array, The substrate with a transparent electrode of a couple with which it comes to laminate a transparent flattening film, a transparent electrode film, and an orienting film one by one, In the liquid crystal display cell which the predetermined interval was opened and it has been arranged so that each transparent electrodes may counter, and the liquid crystal was enclosed with the gap opened between the substrates with a transparent electrode of this couple, and sealed and sealed the gap of the transparent electrode edge part by the sealing compound, It is characterized by the surface resistance of the seal part which said sealing compound hardened and was formed being in the range of $10^{10} - 10^{13} \Omega/\text{cm}$.

[0012]As for said seal part, it is preferred that it is in the range whose mean particle diameter of this conductive particle is 0.01-1 micrometer, and the content of the conductive particle in a seal part is in 5 to 50% of the weight of the range including a conductive particle. It is preferred that the spacer for seals is further included in said seal part.

[0013]

[Detailed Description of the Invention]Hereafter, with reference to drawings, it explains

Moisture advanced into the liquid crystal layer through the seal part of a substrate edge part, and there was a problem which display spots generate through a long time. For this reason, in a liquid crystal display, as for an applicant for this patent, surface resistance has proposed the liquid crystal display in which the conductive film of $10^8 - 10^{12}$ ohm/cm² was formed over the whole lateral-surface surface of a seal part (JP,9-185998,A).

[0007]However, it is not an easy process that the distance between substrates applies to the seal part of micron order the paint which made resin distribute a conductive particle, and forms a precise conductive film although the problem of display spots was reduced, For this reason, there was a problem in economical efficiency except the liquid crystal display of a model with it. [high added value and] [expensive] In order to control the display spots by electrification described above depending on the model, are sticking the copper foil tape etc. on terminal areas, such as an ITO electrode, but. In this case, although the copper foil tape needed to be exfoliated in the post process, there was a case where the adhesive material of a copper foil tape might remain in a substrate in this case, and it could not be used by a mounting step (assembly process).

[0008]

[Objects of the Invention]This invention solves the problem in the above conventional technologies, and an object of this invention is to provide the liquid crystal display cell in which display spots, display failure, etc. do not occur.

[0009]

[Summary of the Invention]In the surface of at least one substrate, the 1st liquid crystal display cell concerning this invention A transparent electrode film, The substrate with a transparent electrode of a couple with which it comes to laminate a transparent electrode protective film and an orienting film one by one, In the liquid crystal display cell which the predetermined interval was opened and it has been arranged so that each transparent electrodes may counter, and the liquid crystal was enclosed with the gap opened between the substrates with a transparent electrode of this couple, and sealed and sealed the gap of the transparent electrode edge part by the sealing compound, It is characterized by the surface resistance of the seal part which said sealing compound hardened and was formed being in the range of $10^{10} - 10^{13}$ ohm/cm².

[0010]In the surface of at least one substrate, the 2nd liquid crystal display cell concerning this invention A light filter, The substrate with a transparent electrode of a couple with which it comes to laminate a transparent insulation protective coating, a transparent electrode film, and an orienting film one by one, In the liquid crystal display cell which the predetermined interval was opened and it has been arranged so that each transparent electrodes may counter, and the liquid crystal was enclosed with the gap opened between the substrates with a transparent electrode of this couple, and sealed and sealed the gap of the transparent electrode edge part by the sealing compound, It is characterized by the surface resistance of the seal part which said sealing compound hardened and was formed being in the range of $10^{10} - 10^{13}$ ohm/cm².

[0011]In the surface of at least one substrate, the 3rd liquid crystal display cell concerning this invention A TFT array, The substrate with a transparent electrode of a couple with which it comes to laminate a transparent flattening film, a transparent electrode film, and an orienting film one by one, In the liquid crystal display cell which the predetermined interval was opened and it has been arranged so that each transparent electrodes may counter, and the liquid crystal was enclosed with the gap opened between the substrates with a transparent electrode of this couple, and sealed and sealed the gap of the transparent electrode edge part by the sealing compound, It is characterized by the surface resistance of the seal part which said sealing compound hardened and was formed being in the range of $10^{10} - 10^{13}$ ohm/cm².

[0012]As for said seal part, it is preferred that it is in the range whose mean particle diameter of this conductive particle is 0.01-1 micrometer, and the content of the conductive particle in a seal part is in 5 to 50% of the weight of the range including a conductive particle. It is preferred that the spacer for seals is further included in said seal part.

[0013]

[Detailed Description of the Invention]Hereafter, with reference to drawings, it explains

concretely about the liquid crystal display cell concerning this invention.

[Liquid crystal display cell] the liquid crystal display cell concerning this invention, In the surface of at least one substrate, the substrate with a transparent electrode of a couple with which it comes to laminate a transparent electrode film, a transparent electrode protective film, and an orienting film one by one, It is the liquid crystal display cell which the predetermined interval was opened and it has been arranged so that each transparent electrodes may counter, and the liquid crystal was enclosed with the gap opened between the substrates with a transparent electrode of this couple, and sealed and sealed the gap of the transparent electrode edge part by the sealing compound.

The surface resistance of the seal part which said sealing compound hardened and was formed is in the range of $10^{10} - 10^{13} \Omega/\text{cm}$ (as volume resistance, they are $10^4 - 10^7 \Omega\text{-cm}$).

[0014]When the edge part of the liquid crystal display cell concerning such this invention is expressed roughly, it is shown in drawing 1. Drawing 1 is a sectional view which expresses roughly the edge part of the liquid crystal display cell concerning this invention, Among drawing 1, a substrate and the numerals 4 show an electrode, the numerals 5 show a sealing compound, and the negative sign 6 shows a liquid crystal, and the numerals 3 counter, arrange the substrates 3 and 3 of a couple with which the filmy electrode 4 was formed on the substrate 3, they make the seal part 5 placed between the inside peripheries of the substrates 3 and 3, and enclose the liquid crystal 6 with an inside.

[0015]Drawing 2 is a sectional view which expresses except the edge part of the liquid crystal display cell concerning this invention typically. The substrate 17 with a transparent electrode of a couple with which the surface of the glass substrate 11 comes to laminate the transparent electrode film 12, the transparent electrode protective film 13, and the orienting film 14 one by one this liquid crystal display cell 10, each transparent electrode film 12 and 12 comrades counter -- as -- two or more spacer particles 15 and 15 -- the predetermined interval d being opened by ..., and it being arranged, and, The liquid crystal 16 is enclosed with the crevice between the transparent electrode films 12 and 12 which were able to be opened in this prescribed interval d , and the gap of a transparent electrode edge part is sealed by a sealing compound, and it seals, and is formed.

concretely about the liquid crystal display cell concerning this invention.

[Liquid crystal display cell] the liquid crystal display cell concerning this invention, In the surface of at least one substrate, the substrate with a transparent electrode of a couple with which it comes to laminate a transparent electrode film, a transparent electrode protective film, and an orienting film one by one, It is the liquid crystal display cell which the predetermined interval was opened and it has been arranged so that each transparent electrodes may counter, and the liquid crystal was enclosed with the gap opened between the substrates with a transparent electrode of this couple, and sealed and sealed the gap of the transparent electrode edge part by the sealing compound.

The surface resistance of the seal part which said sealing compound hardened and was formed is in the range of $10^{10} - 10^{13}$ ohm/** (as volume resistance, they are $10^4 - 10^7$ ohm-cm).

[0014]When the edge part of the liquid crystal display cell concerning such this invention is expressed roughly, it is shown in drawing 1. Drawing 1 is a sectional view which expresses roughly the edge part of the liquid crystal display cell concerning this invention, Among drawing 1, a substrate and the numerals 4 show an electrode, the numerals 5 show a sealing compound, and the negative sign 6 shows a liquid crystal, and the numerals 3 counter, arrange the substrates 3 and 3 of a couple with which the filmy electrode 4 was formed on the substrate 3, they make the seal part 5 placed between the inside peripheries of the substrates 3 and 3, and enclose the liquid crystal 6 with an inside.

[0015]Drawing 2 is a sectional view which expresses except the edge part of the liquid crystal display cell concerning this invention typically. The substrate 17 with a transparent electrode of a couple with which the surface of the glass substrate 11 comes to laminate the transparent electrode film 12, the transparent electrode protective film 13, and the orienting film 14 one by one this liquid crystal display cell 10, each transparent electrode film 12 and 12 comrades counter -- as -- two or more spacer particles 15 and 15 -- the predetermined interval d being opened by ..., and it being arranged, and, The liquid crystal 16 is enclosed with the crevice between the transparent electrode films 12 and 12 which were able to be opened in this prescribed interval d, and the gap of a transparent electrode edge part is sealed by a sealing compound, and it seals, and is formed.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

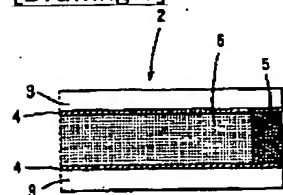
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

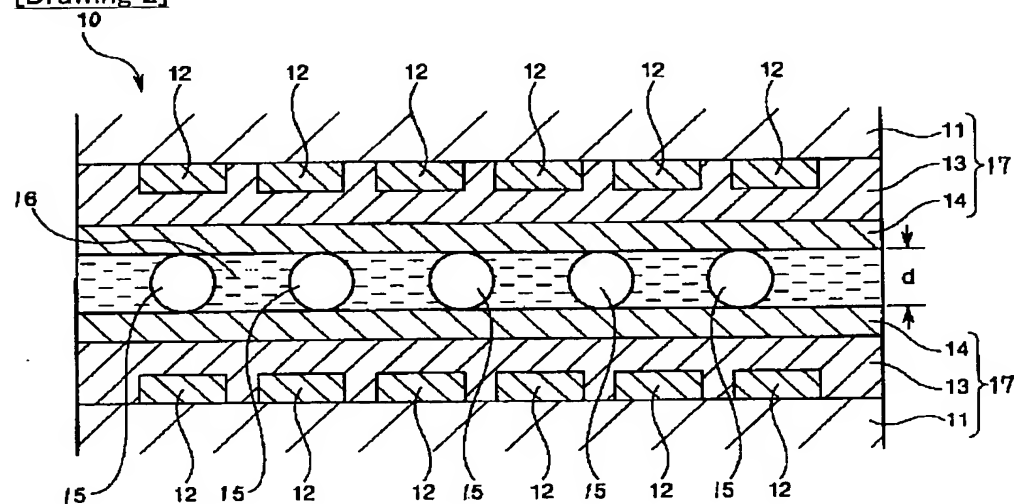
3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

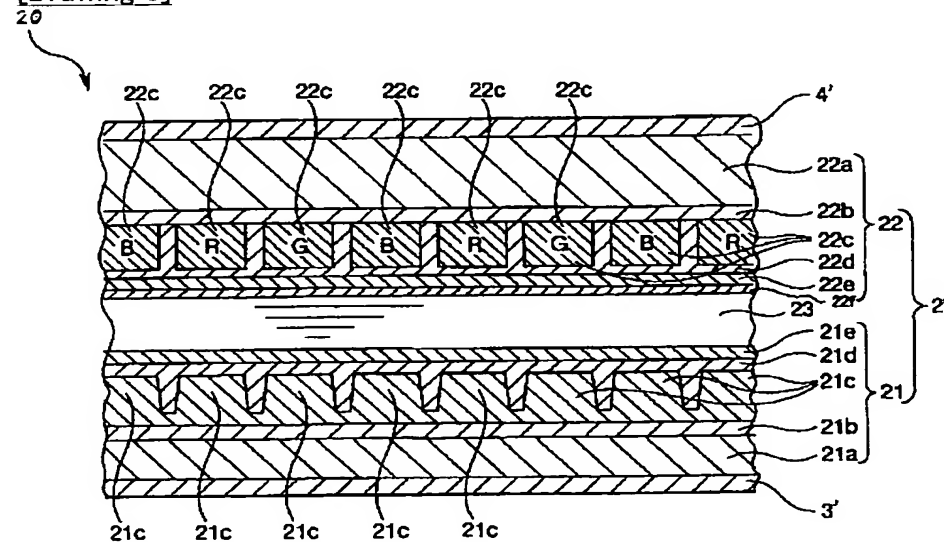
[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing 3]



* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

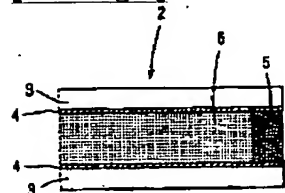
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

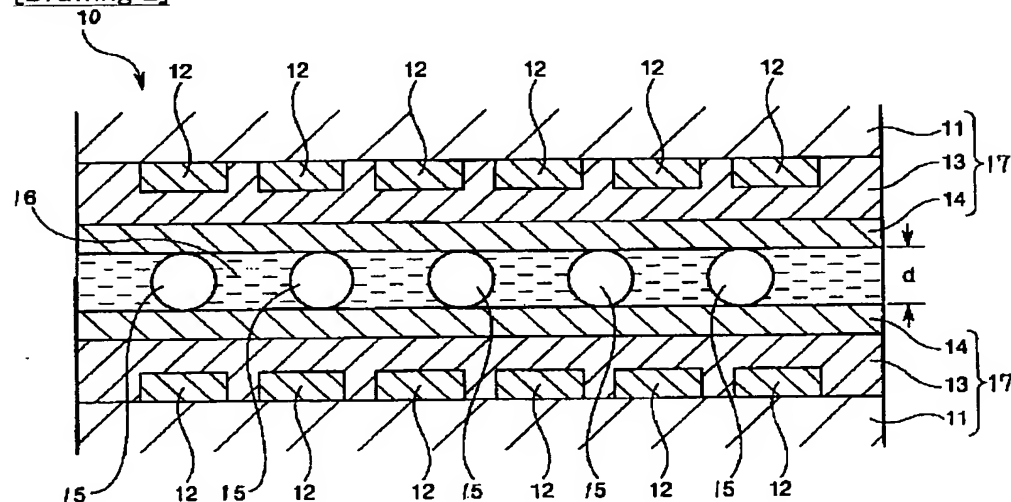
3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

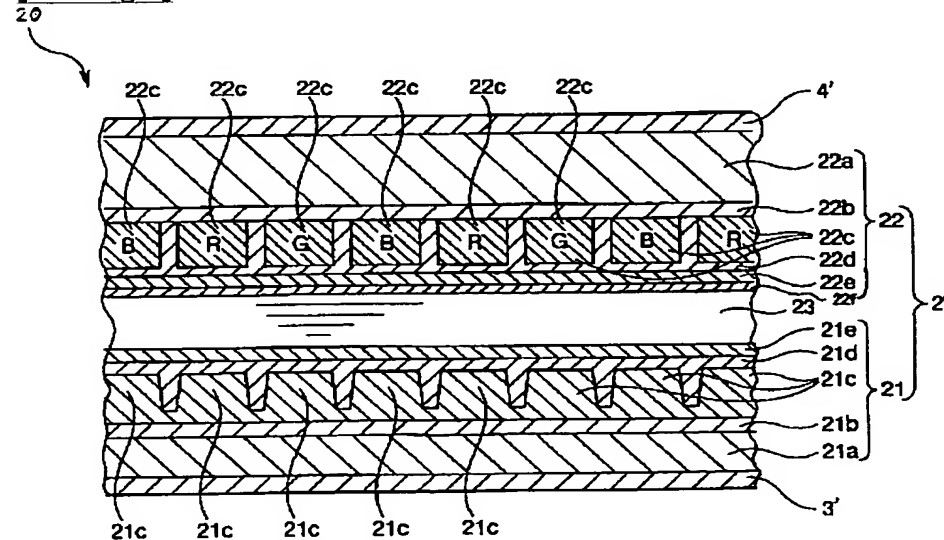
[Drawing 1]



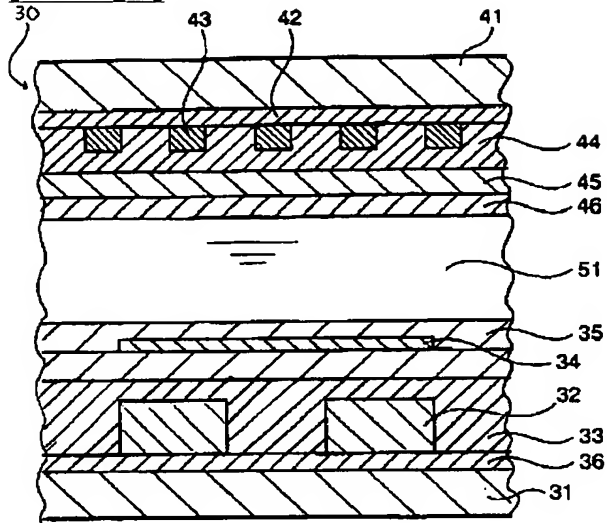
[Drawing 2]



[Drawing 3]

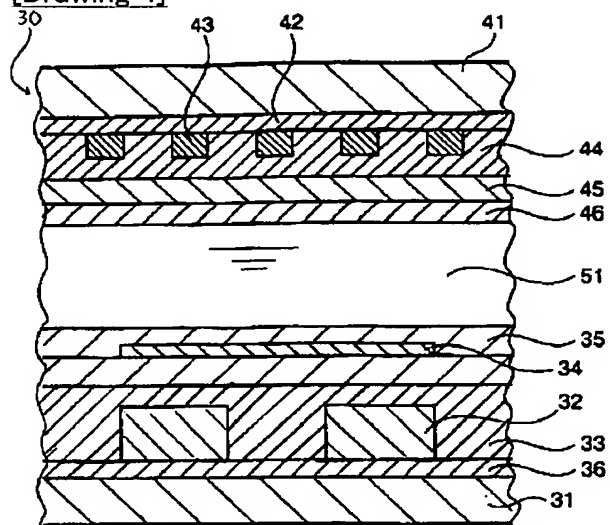


[Drawing 4]



[Translation done.]

[Drawing 4]



[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]The sectional view which expresses roughly the edge part of the liquid crystal display cell concerning this invention is shown.

[Drawing 2]The sectional view which expresses except the edge part of the liquid crystal display cell concerning this invention typically is shown.

[Drawing 3]The sectional view which expresses typically the example of 1 mode of the 2nd liquid crystal display cell concerning this invention is shown.

[Drawing 4]The sectional view which expresses typically the example of 1 mode of the 3rd liquid crystal display cell concerning this invention is shown.

[Description of Notations]

2 -- Liquid crystal display

3 -- Substrate

4 -- Transparent electrode

5 -- Seal part

6 -- Liquid crystal

7 -- Conductive film

10 -- Liquid crystal display cell

11 -- Glass substrate

12 -- Transparent electrode film

13 -- Transparent electrode protective film

14 -- Orienting film

15 -- Spacer particle

16 -- Liquid crystal

17 -- Substrate with a transparent electrode

20 -- Color liquid crystal display

21 -- Electrode plate

21a -- Glass substrate

21b -- Alkali passivation film

21c -- Picture element electrode

21d -- Transparent insulating protective film

21e -- Orienting film

22 -- Counter electrode plate

22a -- Glass substrate

22b -- Alkali passivation film

22c -- Light filter

22d -- Transparent insulating protective film

22e -- Transparent electrode

22f -- Orienting film

2' -- Liquid crystal display cell

3, 4 -- Polarizing plate

23 -- Liquid crystal

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]The sectional view which expresses roughly the edge part of the liquid crystal display cell concerning this invention is shown.

[Drawing 2]The sectional view which expresses except the edge part of the liquid crystal display cell concerning this invention typically is shown.

[Drawing 3]The sectional view which expresses typically the example of 1 mode of the 2nd liquid crystal display cell concerning this invention is shown.

[Drawing 4]The sectional view which expresses typically the example of 1 mode of the 3rd liquid crystal display cell concerning this invention is shown.

[Description of Notations]

2 -- Liquid crystal display

3 -- Substrate

4 -- Transparent electrode

5 -- Seal part

6 -- Liquid crystal

7 -- Conductive film

10 -- Liquid crystal display cell

11 -- Glass substrate

12 -- Transparent electrode film

13 -- Transparent electrode protective film

14 -- Orienting film

15 -- Spacer particle

16 -- Liquid crystal

17 -- Substrate with a transparent electrode

20 -- Color liquid crystal display

21 -- Electrode plate

21a -- Glass substrate

21b -- Alkali passivation film

21c -- Picture element electrode

21d -- Transparent insulating protective film

21e -- Orienting film

22 -- Counter electrode plate

22a -- Glass substrate

22b -- Alkali passivation film

22c -- Light filter

22d -- Transparent insulating protective film

22e -- Transparent electrode

22f -- Orienting film

2' -- Liquid crystal display cell

3, 4 -- Polarizing plate

23 -- Liquid crystal

- 30 -- Liquid crystal display cell
- 31 -- Transparent insulating substrate
- 32 -- TFT array
- 33 -- Transparent flattening film
- 34 -- Picture element electrode
- 35 -- Orienting film
- 41 -- Counter substrate
- 42 -- Black matrix (screen)
- 43 -- Light filter
- 44 -- Transparent flattening film
- 45 -- Counterelectrode
- 46 -- Orienting film
- 51 -- Liquid crystal layer

[Translation done.]

- 30 -- Liquid crystal display cell
- 31 -- Transparent insulating substrate
- 32 -- TFT array
- 33 -- Transparent flattening film
- 34 -- Picture element electrode
- 35 -- Orienting film
- 41 -- Counter substrate
- 42 -- Black matrix (screen)
- 43 -- Light filter
- 44 -- Transparent flattening film
- 45 -- Counterelectrode
- 46 -- Orienting film
- 51 -- Liquid crystal layer

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-149653

(P2003-149653A)

(43) 公開日 平成15年5月21日 (2003.5.21)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テームト (参考)

G 0 2 F 1/1339

5 0 5

G 0 2 F 1/1339

5 0 5

2 H 0 8 9

5 0 0

5 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2001-343061 (P2001-343061)

(22) 出願日 平成13年11月8日 (2001.11.8)

(71) 出願人 000190024

触媒化成工業株式会社

神奈川県川崎市幸区堀川町580番地

(72) 発明者 藤内 篤

福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 触

媒化成工業株式会社若松工場内

(72) 発明者 戸 梶 秀 章

福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 触

媒化成工業株式会社若松工場内

(74) 代理人 100081994

弁理士 鈴木 俊一郎 (外3名)

Fターム (参考) 2H089 LA49 NA06 PA15 QA10 QA12

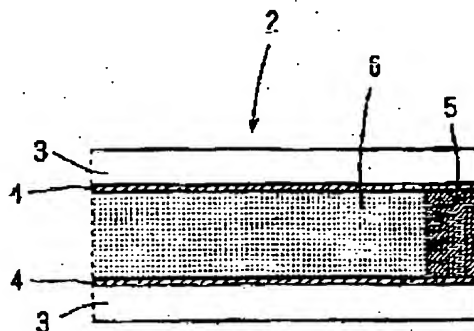
QA14 TA04 TA05 TA09 TA12

(54) 【発明の名称】 液晶表示セルおよびシール剤

(57) 【要約】

【課題】表示斑、表示不良等が起きることがない液晶表示セルを提供する。

【解決手段】少なくとも一方の基板の表面には透明電極膜、透明電極保護膜および配向膜が順次積層されてなる一対の透明電極付基板が、それぞれの透明電極同士が対向するように所定の間隔をあけて配置され、この一対の透明電極付基板の間にあけられた間隙に液晶が封入され、透明電極周縁部の間隙をシール剤で封着して密閉した液晶表示セルにおいて、前記シール剤が硬化して形成されたシール部の表面抵抗が $10^{10} \sim 10^{13} \Omega/\square$ の範囲にあることを特徴とする液晶表示セル。



【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも一方の基板の表面には透明電極膜、透明電極保護膜および配向膜が順次積層されてなる一対の透明電極付基板が、それぞれの透明電極同士が対向するように所定の間隔をあけて配置され、この一対の透明電極付基板の間にあけられた間隙に液晶が封入され、透明電極周縁部の間隙をシール剤で封着して密閉した液晶表示セルにおいて、

前記シール剤が硬化して形成されたシール部の表面抵抗が $10^{10} \sim 10^{13} \Omega/\square$ の範囲にあることを特徴とする液晶表示セル。

【請求項2】少なくとも一方の基板の表面にはカラーフィルター、透明絶縁性保護被膜、透明電極膜および配向膜が順次積層されてなる一対の透明電極付基板が、それぞれの透明電極同士が対向するように所定の間隔をあけて配置され、この一対の透明電極付基板の間にあけられた間隙に液晶が封入され、透明電極周縁部の間隙をシール剤で封着して密閉した液晶表示セルにおいて、前記シール剤が硬化して形成されたシール部の表面抵抗が $10^{10} \sim 10^{13} \Omega/\square$ の範囲にあることを特徴とする液晶表示セル。

【請求項3】少なくとも一方の基板の表面にはTFTアレイ、透明平坦化膜、透明電極膜および配向膜が順次積層されてなる一対の透明電極付基板が、それぞれの透明電極同士が対向するように所定の間隔をあけて配置され、この一対の透明電極付基板の間にあけられた間隙に液晶が封入され、透明電極周縁部の間隙をシール剤で封着して密閉した液晶表示セルにおいて、前記シール剤が硬化して形成されたシール部の表面抵抗が $10^{10} \sim 10^{13} \Omega/\square$ の範囲にあることを特徴とする液晶表示セル。

【請求項4】前記シール部が導電性微粒子を含んでなり、該導電性微粒子の平均粒子径が $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲にあり、シール部中の導電性微粒子の含有量が5～50重量%の範囲にあることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の液晶表示セル。

【請求項5】前記シール部に、さらにシール用スペーサを含むことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の液晶表示セル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、シール部の表面抵抗が $10^{10} \sim 10^{13} \Omega/\square$ （体積抵抗としては $10^4 \sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ ）の範囲にあるために、シール部は絶縁性を有し上下電極基板は導通することがなく、一方で液晶表示部に帯電することがないので表示斑、表示不良等が起きることがない液晶表示セルに関する。

【0002】

【発明の技術的背景】従来より、ガラス基板の表面にITOなどの透明電極膜、ポリイミドなどの高分子からな

る配向膜が順次積層されている一対の透明電極付基板を、それぞれの透明電極膜同士が対向するようにスペーサを介して対向させ、このスペーサによって所定の間隔に開けられた隙間に液晶を封入し、透明電極周縁部の間隙をシール剤で封着して密閉した液晶表示セルが知られている。

【0003】このタイプの液晶表示セルは、製造工程で液晶セル内部に混入した異物やスペーサによって配向膜が傷つけられ、その結果、上下の電極間に導通が生じ、この導通に起因する表示不良が発生することがあった。このため、上記のような液晶表示セルでは、透明電極付基板の透明電極膜と配向膜との間に絶縁膜が形成されている（特開昭60-260021号公報、特開平1-150116号公報、特開平2-221923号公報など参照）。

【0004】また、透明電極と配向膜との間にこのような絶縁膜を形成すると、配向膜のラビング時に発生する静電気などによって配向膜に傷や配向不良などが生じることもあった。このため本願出願人は、特開平5-232459号公報において、導電性微粒子とマトリックスからなり、かつ表面抵抗が $10^9 \sim 10^{13} \Omega/\square$ である保護膜を透明電極表面に形成することを提案している。

【0005】このような液晶表示セルを用いた液晶表示装置として、TFT型液晶表示装置およびSTN型液晶表示装置が知られている。TFT型液晶表示装置は、透明基板上にTFT（薄膜トランジスタ）素子、ゲート電極などのTFTアレイが設けられている。このTFTアレイによる凹凸を平坦化膜により平坦化した後、その上にITOなどの表示電極を取り付ける構成にすることにより、開口率の向上とTFTアレイの凹凸による配向乱れをなくすようにしている。さらにカラーフィルターを有する液晶表示装置においても、カラーフィルター画素の平坦化あるいは信頼性向上のために絶縁性保護被膜が設けられている。

【0006】これら各種液晶表示セルは、上記したように改良が計られてはいるものの、装置の組立作業中または搬送中に発生する静電気の影響で表示斑と呼ばれる画面の表示不良の問題があった。また、基板周縁部のシール部を通して水分が液晶層に進入し、長時間を経て表示斑が発生する問題があった。このため、本願出願人は、液晶表示装置において、シール部の外側面全面にわたって表面抵抗が $10^8 \sim 10^{12} \Omega/\square$ の導電性被膜が形成された液晶表示装置を提案している（特開平9-185998号公報）。

【0007】しかしながら、表示斑の問題は低減されたものの、基板間距離がミクロンオーダーのシール部に導電性微粒子を樹脂に分散させた塗料を塗布して緻密な導電性被膜を形成することは容易な工程ではなく、このため付加価値が高く高価な機種種の液晶表示以外は経済性に問題があった。さらに、機種によっては、前記した帯電

による表示斑を抑制するために、ITO電極等の端子部へ銅箔テープ等を貼り付けているが、この場合、後工程で銅箔テープを剥離する必要があるが、この際銅箔テープの粘着材が基板に残存することがあり実装工程（組立工程）で使用できない場合があった。

【0008】

【発明の目的】本発明は、前記のような従来技術における問題点を解決するものであって、表示斑、表示不良等が起きることがない液晶表示セルを提供することを目的としている。

【0009】

【発明の概要】本発明に係る第1の液晶表示セルは、少なくとも一方の基板の表面には透明電極膜、透明電極保護膜および配向膜が順次積層されてなる一対の透明電極付基板が、それぞれの透明電極同士が対向するように所定の間隔をあけて配置され、この一対の透明電極付基板の間にあけられた間隙に液晶が封入され、透明電極周縁部の間隙をシール剤で封着して密閉した液晶表示セルにおいて、前記シール剤が硬化して形成されたシール部の表面抵抗が $10^{10} \sim 10^{13} \Omega/\square$ の範囲にあることを特徴としている。

【0010】本発明に係る第2の液晶表示セルは、少なくとも一方の基板の表面にはカラーフィルター、透明絶縁性保護被膜、透明電極膜および配向膜が順次積層されてなる一対の透明電極付基板が、それぞれの透明電極同士が対向するように所定の間隔をあけて配置され、この一対の透明電極付基板の間にあけられた間隙に液晶が封入され、透明電極周縁部の間隙をシール剤で封着して密閉した液晶表示セルにおいて、前記シール剤が硬化して形成されたシール部の表面抵抗が $10^{10} \sim 10^{13} \Omega/\square$ の範囲にあることを特徴としている。

【0011】本発明に係る第3の液晶表示セルは、少なくとも一方の基板の表面にはTFTアレイ、透明平坦化膜、透明電極膜および配向膜が順次積層されてなる一対の透明電極付基板が、それぞれの透明電極同士が対向するように所定の間隔をあけて配置され、この一対の透明電極付基板の間にあけられた間隙に液晶が封入され、透明電極周縁部の間隙をシール剤で封着して密閉した液晶表示セルにおいて、前記シール剤が硬化して形成されたシール部の表面抵抗が $10^{10} \sim 10^{13} \Omega/\square$ の範囲にあることを特徴としている。

【0012】前記シール部は、導電性微粒子を含んでなり、該導電性微粒子の平均粒子径が $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲にあり、シール部中の導電性微粒子の含有量が5～50重量%の範囲にあることが好ましい。前記シール部に、さらにシール用スペーサを含むことが好ましい。

【0013】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係る液晶表示セルにつき、図面を参照して具体的に説明する。

〔液晶表示セル〕本発明に係る液晶表示セルは、少なくと

も一方の基板の表面には透明電極膜、透明電極保護膜および配向膜が順次積層されてなる一対の透明電極付基板が、それぞれの透明電極同士が対向するように所定の間隔をあけて配置され、この一対の透明電極付基板の間にあけられた間隙に液晶が封入され、透明電極周縁部の間隙をシール剤で封着して密閉した液晶表示セルであり、前記シール剤が硬化して形成されたシール部の表面抵抗が $10^{10} \sim 10^{13} \Omega/\square$ （体積抵抗としては $10^4 \sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ ）の範囲にある。

【0014】このような本発明に係る液晶表示セルの周縁部を概略的に表すと、図1に示される。図1は本発明に係る液晶表示セルの周縁部を概略的に表す断面図であり、図1中、符号3は基板、符号4は電極、符号5はシール剤、負号6は液晶を示し、基板3上に、薄膜状電極4が形成された一対の基板3、3を対向して配置され、基板3、3の内側周辺部にシール部5を介在させて、内部に液晶6を封入してなるものである。

【0015】図2は、本発明に係る液晶表示セルの周縁部以外を模式的に表す断面図である。この液晶表示セル10は、ガラス基板11の表面に透明電極膜12、透明電極保護膜13および配向膜14が順次積層されてなる一対の透明電極付基板17が、それぞれの透明電極膜12、12同士が対向するように複数のスペーサ粒子15、15・・・により所定の間隔dを開けて配置され、この所定間隔dに開けられた透明電極膜12、12間の隙間に液晶16が封入され、透明電極周縁部の間隙をシール剤で封着して密閉して形成されたものである。

【0016】なお、本発明に係る液晶表示セルでは、ガラス基板11と透明電極膜12との間にさらに SiO_2 膜などのアルカリパッシベーション膜を形成した透明電極付基板を用いてもよいなど、特許請求の範囲を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。またスペーサ粒子は必ずしも使用する必要はなく、使用する場合、シリカ粒子、ガラス繊維、樹脂粒子など公知のものを使用することができる。

【0017】本発明に係る液晶表示セルでは、少なくとも一方の基板の表面にはカラーフィルター、透明絶縁性保護被膜、透明電極膜および配向膜が順次積層されてなる一対の透明電極付基板が、それぞれの透明電極同士が対向するように所定の間隔をあけて配置され、この一対の透明電極付基板の間にあけられた間隙に液晶が封入され、透明電極周縁部の間隙を前記した液晶表示セルと同様にシール剤で封着して密閉した液晶表示セルであってもよい（第1の液晶表示セルともいう）。

【0018】図3は、本発明に係る第2の液晶表示セルの1態様例を模式的に表す断面図である。この図3にその特徴的部分が示されているカラー液晶表示装置20は、ガラス基板21a上にアルカリパッシベーション膜21b、複数の画素電極21c、透明絶縁性保護膜21dおよび配向膜21eが順次積層された電極板21と、

ガラス基板22a上にアルカリパッシベーション膜22b、カラーフィルター22c、透明絶縁性保護膜22d、透明電極22eおよび配向膜22fが順次積層された対向電極板22を有する液晶表示セル2'と、この液晶表示セルの両側に一对の偏光板3'、4'とを備えている。このうち、透明絶縁性保護膜21dおよび22dは、前記透明絶縁性保護膜形成用塗布液を塗布して形成された膜である。

【0019】前記液晶表示セル2の電極板21と対向電極板22とは、それぞれのガラス基板21aおよび22aを外側にして、複数の画素電極21cのそれぞれと複数のカラーフィルターR、G、Bのそれぞれとが対向するように配置されている。また、この電極21と対向電極板22との間の間隙には液晶23が封入されている。

【0020】さらに複数の画素電極21cのそれぞれと透明電極22eとの間には不図示の回路が形成され、この回路はカラー液晶表示装置20本体に接続されている。また、対向電極板22のアルカリパッシベーション膜22b上に形成されたカラーフィルター22cは、R（レッドフィルター）、G（グリーンフィルター）、B（ブルーフィルター）の複数のカラー要素からなり、各カラー要素が互いに隣接するように規則正しく配列され、これにより液晶表示装置20本体から送られてくる表示信号により特定の画素電極21cと透明電極22eとの間に形成された回路が作動し、表示信号に対応したカラー画像が対向電極板22の外側に配置された偏光板4'を通して観察できるようになっている。

【0021】本発明に係る液晶表示セルでは、少なくとも一方の基板の表面にTFTアレイ、透明平坦化膜、透明電極膜および配向膜が順次積層されてなる一对の透明電極付基板が、それぞれの透明電極同士が対向するように所定の間隔をあけて配置され、この一对の透明電極付基板の間に設けられた間隙に液晶が封入されていてもよい（第3の液晶表示セルともいう）。

【0022】図4は、本発明に係る第3の液晶表示セルの1態様例を模式的に表す断面図である。この液晶表示セル30は、表面にTFTアレイ32が形成され、このTFTアレイ32表面に、透明平坦化膜33、画素電極34および配向膜35が順次積層された透明絶縁性基板31と、表面にブラックマトリクス（遮蔽膜）42、カラーフィルター43、透明平坦化膜44、対向電極45および配向膜46が順次積層された対向基板41とが、液晶層51とを挟んで配向膜35および46が対峙するように構成されている。

【0023】なお、図2のように配向膜35および46の間にはスペーサ粒子が介在していてもよい。TFTアレイ32は、TFT（薄膜トランジスタ）素子、データ電極、補助容量などからなるものである。

〔透明電極保護膜、絶縁性保護被膜、平坦化膜〕本発明

に用いる透明電極保護膜、絶縁性保護被膜、平坦化膜（以下、これら3つの膜を、単に透明被膜ということがあり、たとえば、ガラス、プラスチックなどの基材表面に各膜を形成するための塗布液をディッピング法、スピナー法、スプレー法、ロールコーター法、フレキソ印刷などの方法で塗布し、ついでこのようにして基材表面に形成された被膜を常温～80℃で乾燥し、必要に応じてさらに120℃以上、場合によっては300℃以上に加熱して硬化する方法により形成される。

【0024】このような透明電極保護膜、絶縁性保護被膜、平坦化膜の形成方法としては特に制限されるものではないが、具体的には、下記透明被膜形成用塗布液（透明電極保護膜形成用塗布液、絶縁性保護被膜形成用塗布液、平坦化膜形成用塗布液は同一であり、以下、これを透明被膜形成用塗布液という）を用いることが好ましい。

【0025】透明被膜形成用塗布液は、（A）マトリックス形成成分（前駆体）が水と有機溶媒とからなる混合溶媒に分散されている。さらに、必要に応じて（B）イオン吸着体微粒子が含まれていてもよい。

（A）マトリックス形成成分

透明被膜形成用塗布液に用いられる（A）マトリックス形成成分（前駆体）は、アセチルアセトナトキレート化合物、有機ケイ素化合物、ポリシラザンおよび金属アルコキシドから選ばれる1種または2種以上の混合物からなるものが例示される。

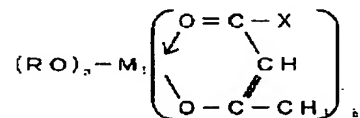
【0026】アセチルアセトナトキレート化合物

前記アセチルアセトナトキレート化合物はアセチルアセトンに配位子とするキレート化合物で、下記化学式

（1）で表される化合物またはその縮合体である。

【0027】

〔化1〕



【0028】〔ただし、式中、a+bは2～4であり、aは0～3であり、bは1～4であり、Rは $-C_nH_{2n+1}$ （n=3または4）であり、Xは $-CH_3$ 、 $-OC_2H_5$ 、 $-C_2H_5$ または $-OC_2H_5$ である。M1は周期率表第IB族、第IIA、B族、第IIIA、B族、第IVA、B族、第VA、B族、第VIA族、第VIIA族、第VIII族から選ばれる元素またはバナジル（VO）である。この内、これらの元素などとa、bの好ましい組み合わせは、次表の通りである。〕

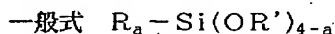
【0029】

〔表1〕

表1

a	0~1	0~2	0~3
b	1~2	1~3	1~4
a+b	2	3	4
M1	Co, Cu, Mg, Mn, Pb, Ni, Zn, Sn, Ba, Be, VO	Al, Cr, Fe, V, Co, In, Ta, Y, B	Ti, Zr, Hf Sb

【0030】このような化合物の具体例としては、たとえばジブトキシビスアセチルアセトナトジルコニウム、トリブトキシモノアセチルアセトナトジルコニウム、ビスアセチルアセトナト鉛、トリスアセチルアセトナト鉄、ジブトキシビスアセチルアセトナトハフニウム



(ただし、式中、Rは $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ であり、R'は $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ または $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ であり、aは0ないし3の整数であり、nは1ないし4の整数である。)で示される有機ケイ素化合物が用いられる。

【0032】このような有機ケイ素化合物としては、具体的には、たとえばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、モノメチルトリメトキシシラン、モノエチルトリエトキシシラン、モノエチルトリメトキシシラン、モノメチルトリエトキシシランなどが好ましく用いられる。これらの有機ケイ素化合物は、そのままの状態でも、あるいは部分加水分解して用いてもよい。このような部分加水分解は、従来から行われている通常の方法、たとえばメタノールまたはエタノールなどのアルコールに有機ケイ素化合物を混合し、水と酸とを加えて部分加水分解する方法に従って得ることができる。

【0033】上記有機ケイ素化合物が添加された透明被膜形成用塗布液を基材上に塗布し、得られた被膜を乾燥・焼成すると、耐擦傷性、耐酸性、耐アルカリ性、耐水性および絶縁性に優れた被膜が形成される。

ポリシラザン

前記ポリシラザンとしては下記式(3)で表される繰り返し単位を有するポリシラザンが用いられる。

【0034】

【化2】



【0035】〔ただし、式中、R¹、R²およびR³は、それぞれ水素原子または炭素原子数1~8のアルキル基である。〕

有機ケイ素化合物として前記式(3)で表されるポリシラザンを用いる場合、アルキル基がメチル基、エチル

ム、モノアセチルアセトナトトリブトキシハフニウムなどが挙げられる。

【0031】有機ケイ素化合物

また、有機ケイ素化合物としては、

(2)

基、またはプロピル基であるポリシラザンが好ましい。この場合には、加熱時に分解するアルキル基がなく、加熱時に膜の収縮が少なく、このため収縮ストレス時にクラックが生じることが少なくなり、クラックのほとんどない透明被膜が得られる。

【0036】また、上記式(3)で表される繰り返し単位を有するポリシラザンは、直鎖状であっても、環状であってもよく、直鎖状のポリシラザンと環状のポリシラザンとが混合して含まれていてもよい。さらに、このようなポリシラザンの数平均分子量は、500~10,000、好ましくは1,000~4,000の範囲にあることが望ましい。数平均分子量が500未満では、加熱硬化時に低分子量のポリシラザンが揮発し、得られた透明イオンゲッター膜が多孔質になりやすく、また、分子量が10,000を越えると、塗布液の流動性が低下する傾向がある。

【0037】金属アルコキシド

また、金属アルコキシドとしては、M²(OR)_n〔式中、M²は金属原子であり、Rはアルキル基または $-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}\text{O}_2$ (m=3~10)であり、nはM²の原子価と同じ整数である。〕で表される化合物またはそれらの縮合体が好ましく、これらの化合物またはその縮合体から選ばれる1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。上記式中のM²は、金属であれば特に限定されることはないが、好ましいM²は、Be、Al、Sc、Ti、V、Cr、Fe、Ni、Zn、Ga、Ge、As、Se、Y、Zr、Nb、In、Sn、Sb、Te、Hf、Ta、W、Pb、Bi、CeまたはCuである。

【0038】このような金属アルコキシドとしては、具体的には、テトラブトキシジルコニウム、ジイソプロポキシジエトキシチタニウム、ジエトキシ鉛などが好ましく用いられる。上記金属アルコキシドを添加した透明被膜形成用塗布液を塗布・乾燥・焼成すると、こ

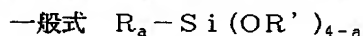
の金属アルコキシドの重合硬化により、耐擦傷性、耐酸性、耐アルカリ性、耐水性および絶縁性に優れた被膜が形成される。

【0039】(B) イオン吸着性微粒子

透明被膜形成用塗布液に用いることのできる(B)イオン吸着性微粒子は、液晶中、配向膜中、シール剤中に存在するあるいはこれらから溶出する無機カチオン、無機アニオン、有機カチオン、有機アニオンを吸着しうる微粒子であって、平均粒子径が1 nm～10 μmの範囲にあることが好ましく、また、イオン吸着容量は0.1～6.0 mmol/gの範囲にあることが好ましい。

【0040】無機カチオンとしては、たとえば、Na⁺、K⁺、Rb⁺、Cs⁺、Li⁺、Ag⁺、Mg⁺、Ca⁺⁺、Sr⁺⁺、Ba⁺⁺、NH₄⁺などが挙げられる。無機アニオンとしては、たとえば、F⁻、Cl⁻、Br⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、PO₄²⁻、CO₃⁻、HCO₃⁻などが挙げられる。有機カチオンとしては、たとえば、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオンなどの4級アンモニウムイオンなどが挙げられる。

【0041】有機アニオンとしては、たとえば、蟻酸イオン、酢酸イオンなどのカルボン酸イオン、石炭酸イオンなどが挙げられる。特に、イオン吸着性微粒子が前記第1の液晶表示セルの透明電極保護膜に用いられる場



(ただし、式中、Rは-C_nH_{2n+1}であり、R'は-C_nH_{2n+1}または-C₂H₄O-C_nH_{2n+1}であり、aは0ないし3の整数であり、nは1ないし4の整数である。

このようなイオン吸着性微粒子を構成する金属酸化物としては、SiO₂、Al₂O₃、ZrO₂、TiO₂、SnO₂、In₂O₃、Sb₂O₅、MgO、ZnO等の金属酸化物、SiO₂・Al₂O₃、SiO₂・TiO₂、SiO₂・Sb₂O₅、In₂O₃・SnO₂、Sb₂O₅・SnO₂、SnO₂・In₂O₃・Sb₂O₅等の複合金属酸化物あるいは固溶体、ゼオライト(結晶性アルミノシリケート)等が挙げられる。さらに、これらの2種以上の混合物も好ましく用いられる。

【0045】このうち、SiO₂・Al₂O₃、SiO₂・TiO₂などの複合酸化物はカチオンを吸着し、Al₂O₃、SnO₂、ZrO₂などはカチオンとアニオンの双方を吸着することができ、また、MgO、ZnOなどはアニオンを吸着するものとして使用される。このようなイオン吸着性無機微粒子が前記式(1)で表される有機ケイ素化合物または有機ケイ素化合物の部分加水分解物で処理されていると、イオン吸着性無機微粒子の表面が疎水性を有するようになるため、透明被膜形成用塗布液、配向膜形成用樹脂塗料中で凝集することなく単分散状態で均一に分散し、得られる透明被膜膜は透明電極膜との密着性に優れるとともに表面の平滑性が向上し、また得られる配向膜は透明被膜との密着性に優れるとともに表面が平滑となり、いずれもパネル中の可動イオンを効率的に吸着することができる。

合、平均粒子径が50 nm以下、好ましくは10～40 nmのイオン吸着性微粒子を含む塗布液を用いて電極膜と配向膜の間に形成された、膜厚が30 nm～2 μmの透明電極保護膜は、透明電極保護膜表面が1～10 nmの均一な表面荒さを有するので疎水性の配向膜との密着性に優れている。

【0042】前記イオン吸着容量が前記範囲内にあれば、イオンを充分吸着することができ、可動イオンによる表示不良を起さることがなく、長期信頼性にも優れていた液晶表示セルを得ることができる。このような無機イオン吸着体微粒子の粒子径はレーザードップラー法またはTEM観察によって求めることができる。

【0043】前記イオン吸着性微粒子は、前記した無機、有機イオンを吸着することができる上に、イオン吸着容量および平均粒子径が前記範囲にあり、なかでもイオン吸着性無機微粒子を用いる場合は、これをMO_x・nH₂Oで表し、付着水以外の結晶水、構造水酸基、表面水酸基のいずれかを金属酸化物(MO_x)1モル当たり水(H₂O)のモル数nが0.02～5の範囲で有している金属酸化物であって、下記式(1)で表される公知の有機ケイ素化合物または有機ケイ素化合物の加水分解物で処理されたものが好ましい。

【0044】

式(1)

【0046】塗布液組成

このような透明被膜を形成するには、透明被膜形成用塗布液が使用される。塗布液は、(a)アセチルアセトナトキレート化合物、(b)有機ケイ素化合物、(c)ポリシラザン、(d)金属アルコキシドから選ばれる1種または2種以上の混合物または化合物からなる(A)マトリックス形成成分(前駆体)と(B)イオン吸着性微粒子とが水と有機溶媒とからなる混合溶媒に均一に溶解または分散されており、具体的には、それぞれの成分を酸化物、窒化物に換算した時の重量比で下記のような組成を有している。

【0047】(a)アセチルアセトナトキレート化合物を(M¹O_x)で表し、(b)有機ケイ素化合物を(SiO₂)で表し、(c)ポリシラザンを(SiN)で表し、(d)金属アルコキシドを(M²O_x)で表した時、

$$0.001 \leq M^1 O_x / (SiO_2 + SiN + M^2 O_x) \leq 1.0$$

の量で用いられてい、とが好ましい。

【0048】この値が前記範囲内にあれば、耐アルカリ性、耐酸性、耐塩水性、耐水性、耐溶剤性、密着性および透明性に優れた被膜を得ることができる。また、有機ケイ素化合物およびポリシラザンと金属アルコキシドとの配合割合は、 $0.001 \leq M^2 O_x / (SiO_2 + SiN + M^2 O_x) \leq 1.0$ であることが好ましい。

【0049】塗布液中の(B)イオン吸着性微粒子は、これを酸化物に換算して、形成した透明被膜中に1～9

0重量%、さらには5~70重量%の範囲となるような量で存在していることが好ましい。イオン吸着性微粒子が1重量%~90重量%の範囲となるような量で存在していると、この塗布液から得られた透明被膜の表面に、さらにポリイミド樹脂などの疎水性の強い樹脂からなる別の被膜が密着性よく形成できるとともに、液晶パネル中のイオンを効果的に低減できる透明被膜を形成できる。

【0050】さらに、必要に応じてこれらのイオン吸着性微粒子以外の絶縁性または導電性の無機化合物微粒子を必要量用いることができる。この場合も、塗布液には、イオン吸着性微粒子とイオン吸着性微粒子以外の微粒子は、形成した透明被膜中に酸化物、窒化物の合計として1~90重量%、さらには5~70重量%の範囲となるような量で存在していることが好ましい。

【0051】上記塗布液中の固形分濃度は、イオン吸着性微粒子とマトリックス形成成分（前駆体）を酸化物、窒化物に換算した合計値で、15重量%以下であることが好ましい。この値が15重量%を越えると、塗布液の保存性が低下する傾向が生じ、一方、この固形分濃度が極端に低いと、目的の膜厚を得るのに多数回の塗布操作を繰り返すことが必要となるので、固形分濃度は0.1重量%以上が実用的である。

【0052】このような塗布液には、水と有機溶媒が用いられるが、有機溶媒としては、アルコール類、エーテル類、ケトン類などから選ばれる通常の有機溶媒が用いられる。これらの有機溶媒は単独でもしくは2種以上を混合して用いてもよい。本発明に用いる透明被膜形成用塗布液中の水分濃度は、0.1~50重量%の範囲であることが好ましい。この値が0.1重量%未満であると、アセチルアセトナトキレート化合物、有機ケイ素化合物、ポリシラザンおよび金属アルコキシドの加水分解（および縮重合、複合化）が充分になされず、得られる被膜の耐擦傷性、耐久性が低下する傾向が生じる、また、この値が50重量%を越えると、塗布の際、塗布液が基材からはじかれる傾向が生じる。

【0053】また、アセチルアセトナトキレート化合物の金属種または無機イオン吸着性微粒子の種類またはこれらの混合割合によって、得られる被膜の屈折率および誘電率が自由にコントロールされる。有機ケイ素化合物、ポリシラザン、金属アルコキシドを添加して含む塗布液によって形成した被膜は、これらの化合物の種類と添加量によって、より一層自由に被膜の屈折率および誘電率がコントロールされる。このようにして屈折率をコントロールして透明電極付基板の透明電極上に透明イオンゲッター膜を形成することにより、たとえばこの上に形成される配向膜の屈折率（1.6~1.8）より高くして電極などが透けて見えるのを防止することができる。

【0054】〔配向膜〕本発明の液晶表示セルには従来

公知の樹脂からなる配向膜を用いることができる。樹脂としては、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルシナメート樹脂などが挙げられる。このような配向膜には、必要に応じてさらに前記（B）イオン吸着性微粒子が含まれていてもよい。

【0055】配向膜の組成

必要に応じて用いる配向膜中のイオン吸着性微粒子の含有量は1~90重量%、さらには5~70重量%の範囲にあることが好ましい。配向膜中のイオン吸着性微粒子の含有量が1重量%未満の場合は、液晶パネル中のイオンを効果的に低減できないことがあり、配向膜中のイオン吸着性微粒子の含有量が90重量%を越えると、配向膜の強度が低下したり、液晶配向規制力が低下して表示性能が低下することがある。

【0056】配向膜の形成

このような配向膜の形成は、配向膜形成用樹脂塗料をフレキシ印刷法、ディッピング法、スピコート法、スプレー法、ロールコーター法等により塗布し、乾燥し、ついで加熱処理する従来公知の方法によって形成することができる。このとき使用する配向膜形成用樹脂塗料としては、前記したポリイミド樹脂の前駆体であるポリアミック酸等を、必用に応じて溶剤で溶解して用いることができる。溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタム、N-メチルプロピオンアミド、N-ジメチルアセトアミド、N-ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。

【0057】塗料中の樹脂とイオン吸着性微粒子との合計固形分濃度は、塗布法や樹脂の獣類によっても異なるが概ね1~50重量%の範囲である。塗料中の樹脂とイオン吸着性微粒子との合計固形分濃度が1重量%未満の場合は、得られる配向膜の膜厚が薄くなることがあり、50重量%を越えるとイオン吸着性微粒子の分散性が低下することがあり、得られる配向膜の強度が低下したり、配向膜表面の平滑性が損なわれ、液晶配向規制力が低下して表示性能が低下することがある。

【0058】このような塗料を、上記方法により、前記した透明被膜あるいは透明電極膜上に塗布し、ついで乾燥し、加熱処理する。乾燥条件としては、前記した溶剤が蒸発できればよく、通常50~150℃の範囲である。また、加熱処理温度は樹脂の脱水・開環反応が充分起きればとくに制限はなく、樹脂の種類によっても異なるが、通常150~300℃の範囲である。

【0059】〔シール部〕本発明の液晶表示セルで形成されたシール部は、シール用樹脂と導電性微粒子とからなっている。前記シール部の表面抵抗が $10^{10} \sim 10^{13} \Omega/\square$ 、さらには $10^{11} \sim 10^{12} \Omega/\square$ 、シール部の体積抵抗としては概ね $10^4 \sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 、さらには $10^5 \sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲にあることが好ましい。

【0060】シール部の表面抵抗が $10^{10} \Omega/\square$ 未満の

場合は、ITOなどによる配線が高精細な場合にITO端子間で横導通が発生することがある。シール部の表面抵抗が $10^{13}\Omega/\square$ を越えると、帯電防止効果が充分得られず表示斑が発生することがある。

導電性微粒子

導電性微粒子としては、酸化錫、酸化インジウム、酸化アンチモン、酸化亜鉛、酸化チタン、低次酸化チタン、これらに異種元素がドーピングされた酸化錫、酸化インジウム、酸化アンチモン、酸化亜鉛、低次酸化チタン、およびこれらの混合物などの酸化物系導電性微粒子が挙げられる。ドーパする異種元素としては、たとえば、酸化錫に対しては、Sb、P、Zn、Te、F、Bi等があり、酸化インジウムに対してはSnが、酸化亜鉛に対してはAlが、酸化チタンに対してはTaがそれぞれ主として用いられる。

【0061】このような酸化物系の導電性微粒子は、平均粒子径が $0.01\sim 1\mu\text{m}$ 、さらには $0.01\sim 0.1\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。またシール部中の導電性微粒子の含有量が5～50重量%、さらには10～30重量%の範囲にあることが好ましい。酸化物系導電性微粒子の平均粒子径が $0.01\mu\text{m}$ 未満の場合は、導電性を有するこのような微細な粒子を得ることが困難であり、得られたとしても単分散しにくく凝集する傾向があり、前記したようにITO端子間で横導通が発生することがある。

【0062】また、酸化物系導電性微粒子の平均粒子径が $1\mu\text{m}$ を越えると、粒子が大きいために、ITO端子間での横導通や、ITO配線間での上下導通（短絡）が発生することがある。また、シール部中の酸化物系導電性微粒子の含有量が5重量%未満の場合は、酸化物系導電性微粒子の種類にもよるがシール部の表面抵抗が $10^{13}\Omega/\square$ を越えることがあり、帯電防止効果が充分得られず表示斑が発生することがある。

【0063】シール部中の酸化物系導電性微粒子の含有量が50重量%を越えると、シール部の表面抵抗が $10^{10}\Omega/\square$ 未満となることがあり、前記ITO端子間で横導通やITO配線間での上下導通（短絡）が発生することがある。また、必要に応じて、導電性微粒子として金属微粒子を用いることもできる。金属微粒子を用いる場合は、分散性等の点から金属コロイド粒子が好ましい。このような金属コロイド粒子としては従来公知の金属コロイド粒子を用いることができ、たとえば、Au、Ag、Pd、Pt、Rh、Ru、Cu、Fe、Ni、Co、Sn、Ti、In、Al、Ta、Sbなどの金属から選ばれる金属微粒子コロイド粒子が挙げられる。

【0064】また、Au、Ag、Pd、Pt、Rh、Ru、Cu、Fe、Ni、Co、Sn、Ti、In、Al、Ta、Sbなどの金属から選ばれる少なくとも2種以上の金属からなる複合金属コロイド微粒子が挙げられる。好ましい2種以上の金属の組合せとしては、Au-Cu、Ag-Pt、Ag-P

d、Au-Pd、Au-Rh、Pt-Pd、Pt-Rh、Fe-Ni、Ni-Pd、Fe-Co、Cu-Co、Ru-Ag、Au-Cu-Ag、Ag-Cu-Pt、Ag-Cu-Pd、Ag-Au-Pd、Au-Rh-Pd、Ag-Pt-Pd、Ag-Pt-Rh、Fe-Ni-Pd、Fe-Co-Pd、Cu-Co-Pdなどが挙げられる。

【0065】導電性微粒子が金属微粒子である場合、シール部中の金属微粒子の含有量は、シール部の表面抵抗が前記範囲にあれば特に制限はないが概ね3～30重量%、さらには5～20重量%の範囲にあることが好ましい。また、この場合金属微粒子の平均粒子径は $1\sim 200\text{nm}$ 、さらには $2\sim 70\text{nm}$ の範囲にあることが好ましい。

【0066】平均粒子径が 200nm を越えると、硬化前のシール剤中で金属微粒子が偏在することがあり、前記横導通や上下短絡の原因となることがある。平均粒径が 1nm 未満の場合には、凝集する傾向があり、前記したようなITO端子間の横導通の原因となることがある。前記樹脂としては、たとえばエポキシアクリレートなどのエポキシ樹脂、ポリエーテル変性ウレタンアクリレート樹脂、ポリエステル変性ウレタンアクリレート樹脂等の樹脂が用いられる。

【0067】さらに、必要に応じて前記(B)イオン吸着性無機微粒子のうち絶縁性のイオン吸着性無機微粒子を用いてもよい。絶縁性のイオン吸着性無機微粒子としては、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 SnO_2 、 MgO 、 ZnO 等の金属酸化物、 $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\cdot\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\cdot\text{Sb}_2\text{O}_5$ 等の複合金属酸化物あるいは固溶体、ゼオライト（結晶性アルミノシリケート）等が挙げられる。さらに、これらの2種以上の混合物も好ましく用いられる。絶縁性のイオン吸着性無機微粒子のシール部中の含有量は、前記導電性微粒子との合計量が1～90重量%、さらには5～70重量%の範囲にあることが好ましい。このような絶縁性のイオン吸着性無機微粒子を含んでみると、シール剤中の不純物イオンやパネル中の可動イオンを効率的に吸着することができる。

【0068】前記シール部には、さらに液晶セルの電極間距離およびセルギャップ、すなわち液晶セルの電極間に形成された液晶層の厚さを均一に保持するため、シール用スペーサを含んでもよい。シール用スペーサ粒子としては、電極基板間距離を一定に保持することができる。平均粒子径が概ね $1\sim 20\mu\text{m}$ の範囲にあり、粒子径の均一なシリカ粒子は好適に用いることができる。さらに適度に弾性を有するシリカ粒子、樹脂分散性に優れたシリカ粒子も好適に用いることができる。

【0069】このようなシール用スペーサ粒子を含んでいると電極基板間距離を一定に保持することができ、たとえば液晶セル内部の厚さが不均一になることによる色ムラや点灯時のコントラストの低下を抑制することができる。シール用スペーサとしては、真球状のシリカ粒

子、ポリオルガノシロキサン粒子等が好適に使用される。特に、本願出願人による特開2000-204168号公報に開示したポリオルガノシロキサン粒子がシール用樹脂に均一に分散させることができるので好ましい。

【0070】このようなシール部は、以下に示すシール剤を用いて形成される。

シール剤

本発明に用いるシール剤は、未硬化のシール用樹脂と導電性微粒子とからなっている。シール用樹脂としては、たとえばエポキシアクリレートなどのエポキシ樹脂、ポリエーテル変性ウレタンアクリレート樹脂、ポリエステル変性ウレタンアクリレート樹脂等の樹脂が用いられる。また導電性微粒子としては前記したと同様の導電性微粒子を用いることができる。

【0071】シール剤中の導電性微粒子は、酸化物系の導電性微粒子の場合5〜50重量%、さらには10〜30重量%の範囲にあることが好ましい。金属微粒子の場合は5〜30重量%、さらには10〜20重量%の範囲にあることが好ましい。さらに、必要に応じて前記

(B)イオン吸着性無機微粒子のうち絶縁性のイオン吸着性無機微粒子を用いてもよい。絶縁性のイオン吸着性無機微粒子のシール剤中の含有量は、前記導電性微粒子との合計量が1〜90重量%、さらには5〜70重量%の範囲にあることが好ましい。

【0072】このような酸化物系の導電性微粒子、絶縁性イオン吸着性無機微粒子が前記式(1)で表される有機ケイ素化合物または有機ケイ素化合物の部分加水分解物で処理されていると、導電性微粒子、イオン吸着性無機微粒子の表面が疎水性を有するようになるため、シール剤用樹脂接着剤中で凝集することなく単分散状態で均一に分散し、このため得られるシール部は基材との密着性や密閉性を低下させることがなく、特に導電性微粒子が連続して繋がることなどが無いので基板間を導通させることがなく、絶縁性を保持したまま有効に帯電防止効果を発現することができる。

【0073】このようなシール剤には、前記したようなシール用スペーサが含まれていてもよい。液晶表示セルをこのようなシール剤でシールする際には、未硬化のシール用樹脂に前記導電性微粒子と、必要に応じてイオン吸着性微粒子、シール用スペーサと溶媒とからなるシール剤が使用される。溶媒としては、シール用樹脂が溶解しうるものであれば特に制限はなく、たとえばメチルカルビトール、ジエチレングリコールモノメチルエーテルなどが使用される。

【0074】本発明に係る液晶表示セルでは、周縁部をシール剤でシールする際には、まず、ガラス基板上に透明電極、配向膜が形成された1方の透明電極付基板の配向膜の周縁に、液晶の封入口を残してシール剤をスクリーン印刷機で印刷する。ついでシール剤が印刷されてな

い部分に必用に応じて常法によりスペーサ(この場合、通常面内用スペーサという)を散布し、乾燥した後、ガラス基板上に透明電極、配向膜が形成された別の透明電極付基板とを貼り合わせ、適度な加圧下(3Kg/cm²程度)、約100〜200℃の温度範囲で加熱して樹脂を硬化させ透明電極周縁部の間隙をシール剤で封着して、ついで真空中にセルを置き、封入口より液晶を封入したのち、封止剤で封止して、液晶表示セルを得ることができる。

【0075】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明に係る液晶表示セルは、シール部に導電性微粒子が単分散状態で含まれており、シール部が特定範囲の表面抵抗(または体積抵抗)を有しているため電極が導通することなく絶縁性を有し、通常の静電気の帯電原因が発生しても帯電することがなく、このため表示斑ができず表示性能に優れている。

【0076】また、シール部に導電性微粒子が単分散状態で含まれているので、液晶表示装置の製造時に特別の静電気除去装置を必要としない。

【0077】

【実施例】以下本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0078】

【調製例】導電性微粒子の調製

導電性微粒子①の分散液の調製

導電性微粒子として錫ドーパ酸化インジウム微粒子水分散ゾル(触媒化成工業(株)製:ITO、平均粒径40nm、固形分濃度20.5重量%)500gを使用し、限外ろ過装置で水をメタノールで溶媒置換し、固形分濃度30重量%のメタノール分散ゾルを得た。

【0079】このゾル300gとエタノール2700gを混合した後、この混合液にγ-グリシドプロピルトリメトキシシラン8.4gを添加し、1時間攪拌して、シリカ・アルミナ粒子の表面がγ-グリシドプロピルトリメトキシシランで修飾されたゾルを得た。つぎに得られたゾルにエチレングリコール196gを添加したのち、60℃で1時間過熱した。その後ロータリーエバポレーターにより減圧下で脱エタノールし、エチレングリコールを分散媒とする固形分濃度30重量%の表面処理導電性微粒子①の分散液を得た。

【0080】導電性微粒子②の分散液の調製

導電性微粒子としてアンチモンドーパ酸化錫微粒子水分散ゾル(触媒化成工業(株)製:ATO、平均粒径50nm、固形分濃度10重量%)1000gを使用した以外は表面処理導電性微粒子①の分散液と同様にして固形分濃度30重量%の表面処理導電性微粒子②の分散液を得た。

【0081】導電性微粒子③の分散液の調製

メタノール・水混合溶媒(メタノール40重量部/60

重量部)に、あらかじめポリビニルピロリドンを複合金属1重量部当たり0.01重量部となるように加え、分散液中の複合金属微粒子の濃度が金属換算で2重量%であり、銀とパラジウムの重量比が7:3となるように、硝酸銀と硝酸パラジウムを添加し、ついで還流器付フラスコで90℃、窒素雰囲気下5時間加熱して、導電性微粒子の分散液を得た。

【0082】5時間加熱した後、還流を止め、加熱しながらメタノールを除去し、ヘキシレングリコールを分散媒とする濃度15重量%の導電性微粒子③の分散液を調製した。導電性微粒子④の分散液の調製

導電性微粒子として五酸化アンチモン微粒子水分散液(平均粒径20nm、固形分濃度20重量%)を用い、これをロータリーエバポレーターにてエチレングリコールにて溶媒置換し、固形分濃度30重量%の導電性微粒子④の分散液を得た。

【0083】[イオン吸着性微粒子の調製]

イオン吸着性微粒子の分散液の調製

イオン吸着性微粒子としてシリカ・アルミナ水分散ゾル($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 重量比=285.7、平均粒径12nm、固形分濃度20重量%)500gを使用し、限外ろ過装置で水をメタノールで溶媒置換し、固形分濃度30重量%のメタノール分散ゾルを得た。

【0084】このゾル300gとエタノール2700gを混合した後、この混合液にγ-グリシドプロピルトリメトキシシラン8.4gを添加し、1時間攪拌して、シリカ・アルミナ粒子の表面がγ-グリシドプロピルトリメトキシシランで修飾されたゾルを得た。つぎに得られたゾルにエチレングリコール196gを添加したのち、60℃で1時間過熱した。その後ロータリーエバポレーターにより減圧下で脱エタノールし、エチレングリコールを分散媒とする固形分濃度30重量%の表面処理イオン吸着性微粒子の分散液を得た。

【0085】[透明被膜形成用塗布液の調製]

透明被膜形成用塗布液の調製

マトリックス形成成分としてエチルシリケート28(多摩化学工業社製: SiO_2 濃度: 28.8重量%)14.6gを、純水5gおよびエチルアルコール62.3gとの混合溶媒に添加し、これに濃度61%の硝酸0.1gを加えてエチルシリケートの部分加水分解物分散液を調製した。

【0086】この分散液に両イオン交換樹脂(ダイヤイオン)5gを添加し、16時間室温で攪拌した後、イオン交換樹脂を分別してイオン除去したエチルシリケートの部分加水分解物分散液とした。この分散液に、ヘキシレングリコール18gを加えて24時間攪拌し、ついで、ヘキシレングリコール70g加えた後、減圧蒸留を行い、固形分濃度6.0重量%の塗布液を調製した。

【0087】[配向膜形成用塗料の調製]

配向膜形成用塗料の調製

ポリイミド膜形成用塗料(日産化学(株)製: サンエバー)100gに、表面処理イオン吸着性粒子①の分散液をN-メチル-2-ピロリドンで固形分濃度が6重量%となるように希釈した分散液30gを添加し、均一になるまで混合して配向膜形成用塗料を調製した。

【0088】[シール剤の調製]

シール剤①の調製

シール用接着剤(三井化学(株)製: ストラクトボンドXN-5A-C)100gに導電性微粒子①の分散液50gを添加して均一になるまで攪拌した。ついで、これに平均粒子径6.0μmのスペーサ材シリカ粒子を2.4g添加し、均一になるまで攪拌してシール剤①を調製した。

【0089】シール剤②の調製

導電性微粒子②の分散液を用いた以外はシール剤①と同様にしてシール剤②を調製した。

シール剤③の調製

導電性微粒子③の分散液を用いた以外はシール剤①と同様にしてシール剤③を調製した。

【0090】シール剤④の調製

導電性微粒子④の分散液を用いた以外はシール剤①と同様にしてシール剤④を調製した。

シール剤⑤の調製

導電性微粒子①の分散液50gの代わりに導電性微粒子①の分散液25gとイオン吸着性微粒子の分散液25gとを用いた以外はシール剤①と同様にしてシール剤⑤を調製した。

【0091】シール剤⑥の調製

シール用接着剤(三井化学(株)製: ストラクトボンドXN-5A-C)100gに導電性微粒子③の分散液25gを添加して均一になるまで攪拌した。ついで、これに平均粒子径6.0μmのスペーサ材シリカ粒子を2.4g添加し、均一になるまで攪拌してシール剤⑥を調製した。

【0092】シール剤⑦の調製(導電性微粒子含まず)

シール用接着剤(三井化学(株)製: ストラクトボンドXN-5A-C)100gに平均粒子径6.0μmのスペーサ材シリカ粒子を2.4g添加し、均一になるまで攪拌してシール剤⑦を調製した。

シール剤⑧の調製(導電性微粒子含まず)

シール用接着剤(三井化学(株)製: ストラクトボンドXN-5A-C)100gにイオン吸着性微粒子の分散液20gを添加して均一になるまで攪拌した。ついで、これに平均粒子径6.0μmのスペーサ材シリカ粒子を2.4g添加し、均一になるまで攪拌してシール剤⑧を調製した。

【0093】

【実施例1】液晶表示セル(A)の作成

パターンニングされたITO表示電極つきガラス基板(旭硝子(株)製: 30Ω/□以下品)上にフレキソ印刷にて透明被膜形成用塗布液を塗布し、得られた塗膜を90℃で5分間乾燥させた後、高圧水銀ランプで積算光量

6,000 mJ/cm² (365 nm用センサにて測定) の条件で紫外線を照射し、ついで300℃で30分間焼成を行ない、透明被膜を形成した。得られた透明被膜の膜厚を触針式表面粗さ計で測定したところ70 nmであった。

【0094】つぎに、透明被膜上にポリイミド膜形成用塗料(日産化学(株)製:サンエバー)をフレキシ印刷で塗布し、100℃で5分間乾燥した後、240℃で30分間加熱処理して厚さ60 nmのポリイミド膜を形成し、ついでラビング処理を行った。このようにして、硝子基板上に透明電極、透明被膜およびラビング処理した配向膜が順次積層した一对の透明電極付き基板を得た。得られた一对の透明電極付き基板のうち一方の基板には平均粒子径が5.6 μmのスペーサを散布し、もう一方の基板にはシール部にシール剤⑩を印刷し、これらの基板を透明電極同士が互いに対向するように貼り合わせ、STN液晶を封入し、ついで封入口を封止材で封止して

〔評価基準〕

表示斑がなくなるまでの時間が2分未満	: ○
表示斑がなくなるまでの時間が2分～10分未満	: △
表示斑がなくなるまでの時間が10分以上	: ×

表示斑(2)の観察

前記方法にて10枚の液晶表示セル(A)を作製し、液晶表示セルの点灯表示テストを実施し、この時の表示ムラの有無について目視観察を行った。このとき、表示ムラの発生しなかったパネルの枚数を調べた。

【0097】長期信頼性の評価

上記方法にて作成した10枚の液晶表示セル(A)を、高温高湿の環境(相対湿度95%、温度80℃)に500時間曝したのち、液晶表示セルの点灯表示テストを実施し、表示ムラの有無について目視観察を行った。このとき、表示ムラの発生しなかったパネルの枚数を調べた。結果を表2に示す。

【0098】横導通の有無の評価

セルの端子部に電極を取り付け、セル全面の点灯と消灯を繰り返す、表示面の筋状の表示斑の有無を観察し、結果を表2に示した。

【0099】

【実施例2】液晶表示セル(B)の作成

実施例1において、シール剤⑩の代わりにシール剤②を用いた以外は実施例1と同様にして本発明の第1の液晶表示セル(B)を作成した。得られた液晶表示セル(B)について、表面抵抗、表示斑(1)、表示斑(2)、長期信頼性、導通性を評価し、結果を表2に示した。

【0100】

【実施例3】液晶表示セル(C)の作成

実施例1において、シール剤⑩の代わりにシール剤③を用いた以外は実施例1と同様にして本発明の第1の液晶表示セル(C)を作成した。得られた液晶表示セル

本発明の第1の液晶表示セル(A)を作成した。

【0095】得られた液晶表示セル(A)について、表面抵抗、表示斑(1)、表示斑(2)、長期信頼性、導通性を評価し、結果を表2に示した。

シール部の表面抵抗の測定

無地のガラス基板上にシール剤⑩を10cm×10cm角にスクリーン印刷し、160℃で3時間加熱硬化して表面抵抗測定用シール部膜を調製した。得られた膜について高抵抗計(三菱化学(株)製:ハイレスター)を用いて表面抵抗を測定した。

【0096】静電気帯電による表示斑(1)の観察
液晶表示セル(A)の中央部のガラス表面上1cmのところから、帯電装置(MILTY社製:ゼロスダット)を用いてセルに強制的に帯電させて表示斑を生じさせ、この表示斑がなくなるまでの時間を測定し、以下の基準で評価した。

(C)について、表面抵抗、表示斑(1)、表示斑(2)、長期信頼性、導通性を評価し、結果を表2に示した。

【0101】

【実施例4】液晶表示セル(D)の作成

実施例1において、シール剤⑩の代わりにシール剤④を用いた以外は実施例1と同様にして本発明の第1の液晶表示セル(D)を作成した。得られた液晶表示セル(D)について、表面抵抗、表示斑(1)、表示斑(2)、長期信頼性、導通性を評価し、結果を表2に示した。

【0102】

【実施例5】液晶表示セル(E)の作成

実施例1において、シール剤⑩の代わりにシール剤⑤を用いた以外は実施例1と同様にして本発明の第1の液晶表示セル(E)を作成した。得られた液晶表示セル(E)について、表面抵抗、表示斑(1)、表示斑(2)、長期信頼性、導通性を評価し、結果を表2に示した。

【0103】

【実施例6】液晶表示セル(F)の作成

実施例1において、シール剤⑩の代わりにシール剤⑥を用いた以外は実施例1と同様にして本発明の第1の液晶表示セル(F)を作成した。得られた液晶表示セル(F)について、表面抵抗、表示斑(1)、表示斑(2)、長期信頼性、導通性を評価し、結果を表2に示した。

【0104】

【比較例1】液晶表示セル(G)の作成

実施例1において、シール剤①の代わりにシール剤②を用いた以外は実施例1と同様にして液晶表示セル(G)を作成した。得られた液晶表示セル(G)について、表面抵抗、表示斑(1)、表示斑(2)、長期信頼性、導通性を評価し、結果を表2に示した。

【0105】

【比較例2】液晶表示セル(H)の作成

実施例1において、シール剤①の代わりにシール剤③を用いた以外は実施例1と同様にして液晶表示セル(H)を作成した。得られた液晶表示セル(H)について、表面抵抗、表示斑(1)、表示斑(2)、長期信頼性、導通性を評価し、結果を表2に示した。

【0106】

【表2】

	シール部						液晶表示セル			
	シール剤 NO	導電性微粒子 種類	含有量 重量%	イオン吸着性微粒子 種類	含有量 重量%	表面 抵抗 Ω/\square	表示ムラ (1)	表示ムラ (2) 枚数	長期信頼性 表示ムラ 枚数	導通
実施例1	1	①	10	—	—	10^{12}	○	0/10	0/10	無
実施例2	2	②	10	—	—	2×10^{12}	○	0/10	0/10	無
実施例3	3	③	10	—	—	5×10^{11}	○	0/10	0/10	無
実施例4	4	④	10	—	—	5×10^{12}	○	0/10	0/10	無
実施例5	5	①	5	$\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	5	10^{13}	○	0/10	1/10	無
実施例6	6	③	5	—	—	5×10^{12}	○	0/10	0/10	無
比較例1	7	—	—	—	—	10^{14} 以上	△	1/10	2/10	無
比較例2	8	—	—	$\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	10	10^{14} 以上	△	1/10	2/10	無

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る液晶表示セルの周縁部を概略的に表す断面図を示す。

【図2】本発明に係る液晶表示セルの周縁部以外を模式的に表す断面図を示す。

【図3】本発明に係る第2の液晶表示セルの1態様例を模式的に表す断面図を示す。

【図4】本発明に係る第3の液晶表示セルの1態様例を模式的に表す断面図を示す。

【符号の説明】

2 …液晶表示装置

3 …基板

4 …透明電極

5 …シール部

6 …液晶

7 …導電性被膜

10…液晶表示セル

11…ガラス基板

12…透明電極膜

13…透明電極保護膜

14…配向膜

15…スペーサ粒子

16…液晶

17…透明電極付基板

20…カラー液晶表示装置

21…電極板

21a…ガラス基板

21b…アルカリパッシベーション膜

21c…画素電極

21d…透明絶縁性保護膜

21e…配向膜

22…対向電極板

22a…ガラス基板

22b…アルカリパッシベーション膜

22c…カラーフィルター

22d…透明絶縁性保護膜

22e…透明電極

22f…配向膜

2'…液晶表示セル

3'、4'…偏光板

23…液晶

30…液晶表示セル

31…透明絶縁性基板

32…TFTアレイ

33…透明平坦化膜

34…画素電極

35…配向膜

41…対向基板

42…ブラックマトリクス(遮蔽膜)

43…カラーフィルター

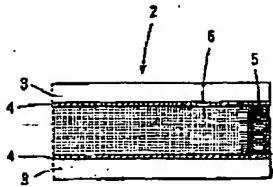
44…透明平坦化膜

45…対向電極

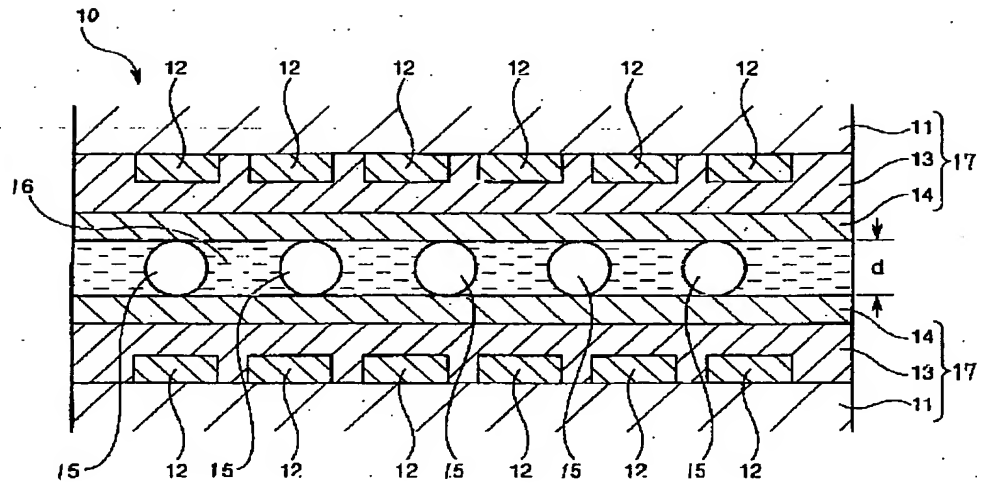
46…配向膜

51…液晶層

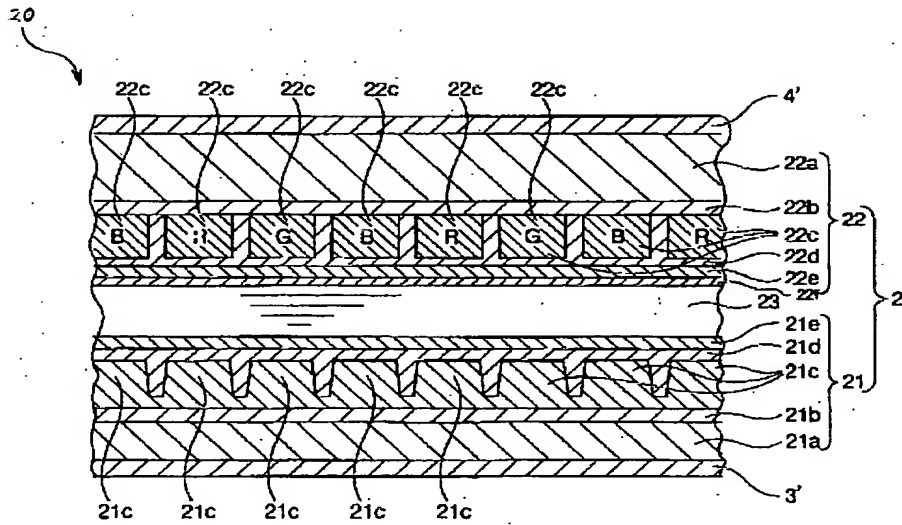
【図1】



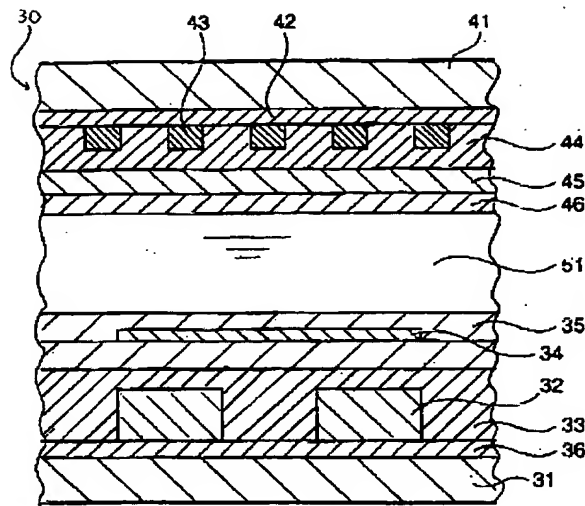
【図2】



【図3】



【図4】



【手続補正書】

【提出日】平成14年11月7日(2002.11.7)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】 液晶表示セルおよびシール剤

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一方の基板の表面には透明電極膜、透明電極保護膜および配向膜が順次積層されてなる一対の透明電極付基板が、それぞれの透明電極同士が対向するように所定の間隔をあけて配置され、この一対の透明電極付基板の間にあけられた間隙に液晶が封入され、透明電極周縁部の間隙をシール剤で封着して密閉した液晶表示セルにおいて、前記シール剤が硬化して形成されたシール部の表面抵抗が $10^{10} \sim 10^{13} \Omega/\square$ の範囲にあることを特徴とする液晶表示セル。

【請求項2】 少なくとも一方の基板の表面にはカラーフィルター、透明絶縁性保護被膜、透明電極膜および配向膜が順次積層されてなる一対の透明電極付基板が、それぞれの透明電極同士が対向するように所定の間隔をあけて配置され、この一対の透明電極付基板の間にあけられ

た間隙に液晶が封入され、透明電極周縁部の間隙をシール剤で封着して密閉した液晶表示セルにおいて、前記シール剤が硬化して形成されたシール部の表面抵抗が $10^{10} \sim 10^{13} \Omega/\square$ の範囲にあることを特徴とする液晶表示セル。

【請求項3】 少なくとも一方の基板の表面にはTFTアレイ、透明平坦化膜、透明電極膜および配向膜が順次積層されてなる一対の透明電極付基板が、それぞれの透明電極同士が対向するように所定の間隔をあけて配置され、この一対の透明電極付基板の間にあけられた間隙に液晶が封入され、透明電極周縁部の間隙をシール剤で封着して密閉した液晶表示セルにおいて、前記シール剤が硬化して形成されたシール部の表面抵抗が $10^{10} \sim 10^{13} \Omega/\square$ の範囲にあることを特徴とする液晶表示セル。

【請求項4】 前記シール部が導電性微粒子を含んでなり、該導電性微粒子の平均粒子径が $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲にあり、シール部中の導電性微粒子の含有量が $5 \sim 50$ 重量%の範囲にあることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の液晶表示セル。

【請求項5】 前記導電性微粒子が、酸化錫、酸化インジウム、酸化アンチモン、酸化亜鉛、酸化チタン、低次酸化チタン、異種元素がドーピングされた酸化錫、酸化インジウム、酸化アンチモン、酸化亜鉛、低次酸化チタンからなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の液晶表示セル。

【請求項6】 前記シール部に、さらにシール用スペーサを含むことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載

の液晶表示セル。

【請求項7】シール用樹脂と導電性微粒子と、必要に応じて溶媒とを含んでなり、該導電性微粒子の平均粒子径が0.01～1 μ mの範囲にあり、シール部中の導電性微粒子の含有量が5～50重量%の範囲にあることを特徴とするシール剤。

【請求項8】前記導電性微粒子が、酸化錫、酸化インジウム、酸化アンチモン、酸化亜鉛、

酸化チタン、低次酸化チタン、異種元素がドーピングされた酸化錫、酸化インジウム、酸化アンチモン、酸化亜鉛、低次酸化チタンからなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項7に記載のシール剤。

【請求項9】さらにシール用スペーサを含むことを特徴とする請求項7または8に記載のシール剤。